

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 612 528**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enr gistrement national : **87 03747**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 23 F 17/00; C 23 G 1/02; C 02 F 1/66.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18 mars 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 23 septembre 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CHIMIDEROUIL Société Anonyme.* —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-Michel Vincent.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Procédé de traitement de surface de pièces, notamment métalliques.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de traitement  
de surface de pièces, notamment métalliques comportant au  
moins un traitement-acide suivi d'un rinçage dans une cuve  
d'eau de rinçage desdites pièces. Il est caractérisé en ce que  
les eaux de rinçage usées sont traitées sur le site dans un  
appareil de neutralisation par passage au travers d'un lit de  
carbonates et recyclées dans ladite cuve d'eau de rinçage.

FR 2 612 528 - A1

Procédé de traitement de surface de pièces, notamment métalliques.

La présente invention a pour objet un procédé de traitement de surface de pièces, notamment métalliques. Elle  
05 concerne, plus exactement, un perfectionnement aux procédés de traitement de surface actuellement mis en oeuvre.

Le traitement de surface des métaux (décapage, dérouillage, dégraissage...) par voie chimique, implique l'emploi de solutions acides.

10 Ainsi, dans le cas d'aciers carbone, on travaille au trempé, généralement de la façon suivante, en trois étapes successives : un décapage acide, un rinçage, une neutralisation.

Dans le cas d'aciers inoxydables, le procédé mis en oeuvre peut être plus complexe et impliquer : un premier nettoyage  
15 acide, suivi d'un rinçage, un décapage acide, suivi d'un second rinçage et éventuellement une étape de passivation, suivie d'un troisième rinçage.

De tels procédés sont également mis en oeuvre avec des pièces en aluminium, en cuivre...

20 De la même façon, des solutions acides interviennent dans des procédés de traitement de surface de pièces, en matière plastique ou en verre.

On passive, avec de l'acide nitrique dilué, des matériaux plastiques ; on nettoie avec de l'acide fluorhydrique dilué des  
25 pièces en verre...

D'une manière générale, après chaque étape de trempage des pièces en métal, en plastique ou en verre dans des bains acides, on procède à leur rinçage dans des cuves d'eau. On assiste donc, progressivement, à une pollution des eaux de rinçage qui, au  
30 bout d'un certain temps, n'ont plus l'efficacité requise. Cette pollution consiste principalement en une acidification. Les eaux se chargent également en cations métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , ...), en anions provenant des acides employés dans les bains de nettoyage, décapage ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ...), en  
35 substances organiques, telles des huiles provenant des pièces

grasses nettoyées ou des agents inhibiteurs ou mouillants provenant des bains de décapage...

On a imaginé des procédés de rinçage en cascade, pour retarder le remplacement des eaux polluées, usées...

05 Mais, il convient, selon l'art antérieur, tôt ou tard, d'éliminer lesdites eaux de rinçage, devenues notamment acides et de les remplacer par des eaux propres.

10 L'élimination de ces eaux acides pose problème. Elles ne peuvent en aucun cas être déversées dans un réseau d'assainissement et encore moins dans un cours d'eau. Le pH minimum autorisé par arrêté ministériel pour de tels rejets est de 6,5. Lesdites eaux doivent donc être orientées vers une station de traitement des eaux ou envoyées dans un centre spécialisé et agréé.

15 L'élimination desdites eaux de rinçage implique donc un traitement et s'avère une opération coûteuse, à renouveler fréquemment.

Le traitement de ces eaux acides peut consister, comme cela est notamment décrit dans le brevet FR 2 382 406 en une neutralisation par action du carbonate de calcium.

20 Selon l'invention, on a mis au point un procédé de traitement de surface des pièces, notamment métalliques, incluant le traitement sur le site desdites eaux usées et leur recyclage. La quantité d'eau utilisée est ainsi minimisée.

25 Le recyclage d'une eau usée est toujours envisageable mais nécessite généralement une installation complexe, onéreuse et parfois même l'intervention d'un personnel spécialisé. On citera, à titre d'exemple, des installations comprenant des résines échangeuses d'ions.

30 Selon l'invention, on propose un procédé très simple, qui permet, après traitement sur place, le recyclage des eaux usées.

Ledit procédé est caractérisé en ce que les eaux de rinçage usées sont traitées sur le site, dans un appareil de neutralisation -par passage au travers d'un lit de carbonates- et recyclées.

De façon surprenante, on a montré que le passage desdites eaux usées sur un lit de carbonates, en faisant remonter leur pH, les rend aptes à être recyclées plusieurs fois, malgré notamment l'accumulation des ions chlorures en leur sein.

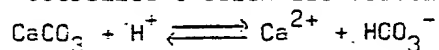
05 Selon l'invention, lorsque les eaux de rinçage dans un procédé de traitement de surface de pièces atteignent un pH d'environ 3 ou 2, elles sont donc traitées par passage sur un lit de carbonates et recyclées.

10 Avant ou après leur traitement, elles sont éventuellement stockées.

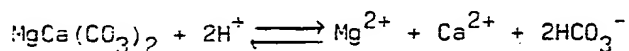
Avantageusement, le traitement desdites eaux intervient sans qu'il y ait à les transporter ; l'appareil de neutralisation étant directement branché sur l'installation principale, sur au moins une cuve d'eau de rinçage, ladite installation pouvant en 15 comporter plusieurs.

Les eaux recyclées ont un pH d'au moins 6.

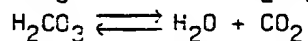
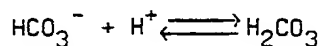
Le lit de carbonates consiste avantageusement en un empilement de cailloux, choisis parmi du calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) et de la dolomie ( $\text{Mg Ca}(\text{CO}_3)_2$ ). On peut également utiliser des mélanges de 20 ces deux minéraux. Par passage sur lesdits cailloux, les eaux acides se neutralisent selon les réactions :



et/ou



25



Ils se forment d'autre part de nombreux sels de calcium 30 et/ou de magnésium, plus ou moins solubles, selon la nature des anions. Lesdits anions sont ceux des acides utilisés dans les bains de nettoyage, décapage :  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ...

Les sels formés sont donc des nitrates, des chlorures, des sulfates, des fluorures... On observe également, lors de la montée du pH, la précipitation des hydroxydes métalliques tels que 35  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ...

Lesdits précipités ne gênent pas outre mesure. Toutefois, à la longue, ils peuvent réduire l'efficacité du lit de carbonates, en constituant notamment une gangue autour des cailloux. Ce phénomène est d'autant plus important, avec le calcaire, que les  
05 eaux sont plus riches en sulfates et phosphates. C'est pourquoi on utilise préférentiellement dans ces cas là des cailloux de dolomie. En effet, d'une manière générale, les sels de magnésium sont plus solubles que les sels de calcium.

En ce qui concerne la granulométrie des cailloux utilisés  
10 dans le lit, elle est à optimiser en tenant notamment compte des phénomènes de perte de charges, de contact liquide-solide, des problèmes de manutention...

On a obtenu des résultats très satisfaisants en utilisant du calcaire d'une granulométrie 20/40, de la dolomie d'une  
15 granulométrie 2/6.

De tels chiffres, par exemple 2/6 signifient que tous les cailloux de dolomie utilisés passent au travers des mailles d'un tamis de diamètre 6 mm et sont tous arrêtés dans un tamis dont les mailles ont un diamètre de 2 mm.

Lesdits cailloux sont empilés pour constituer un lit : la  
20 hauteur de ce lit doit être suffisante pour qu'à la sortie, lesdites eaux usées aient un pH supérieur à 6.

Diverses configurations d'un tel lit sont envisageables.

Avantageusement, les eaux usées, avant leur passage sur  
25 un tel lit sont débarrassées des huiles qu'elles contiennent par décantation.

De la même façon, il peut s'avérer opportun de débarrasser lesdites eaux, avant ou pendant leur traitement, des ions ferreux qu'elles contiennent. En effet, l'hydroxyde ferreux ne  
30 précipitant quantitativement que vers un pH voisin de 9, lesdits ions ferreux, lors du passage au travers du lit de carbonates, restent en solution dans les eaux traitées.

Les eaux étant recyclées s'acidifient à nouveau et petit à petit, les ions ferreux s'oxydant en ions ferriques, on observera  
35 dans les cuves d'eaux de rinçage recyclées des précipités

d'hydroxyde ferrique. Lesdites eaux prennent alors une couleur rouge. Avantageusement, on se débarrassera donc desdits ions ferreux avant ou pendant le traitement sur le lit de carbonates. Il convient de les transformer en ions ferriques qui eux  
05 précipitent (quantitativement vers un pH voisin de 3). L'oxydation des ions ferreux en ions ferriques peut être provoquée par addition d'eau oxygénée.

Comme précisé ci-dessus, le lit de carbonates peut avoir diverses configurations. Un autre objet de l'invention est de  
10 proposer un tel lit au travers duquel la circulation des eaux usées se fait par gravité, sans faire intervenir de pompes.

Les cailloux sont placés dans des alvéoles, de préférence hexagonales, disposées en nid d'abeille, débouchant à l'air libre et communiquant entre elles par le haut ou par le bas.

15 Les niveaux supérieurs de passage de l'eau peuvent décroître pour favoriser la circulation de celle-ci par gravité.

Cette circulation peut se faire de bas en haut dans toutes les alvéoles, de haut en bas dans toutes les alvéoles ou alternativement de haut en bas et de bas en haut. Lesdites alvéoles  
20 sont avantagement en polyester.

Les caractéristiques et avantages d'un tel dispositif seront mieux compris en se référant aux dessins annexés.

La figure 1 est une vue de dessus schématique d'un appareil de neutralisation selon l'invention.

25 La figure 2 est une coupe en élévation développée d'un tel appareil.

Ledit appareil de neutralisation est constitué de 8 alvéoles (1) de section hexagonale, disposées en nid d'abeille. Les flèches indiquent le sens de circulation des eaux à traiter.

30 Sur la figure 2, on a représenté lesdites alvéoles (1). La première et la dernière sont vides ; dans les autres, on trouve l'empilement des cailloux (4). En (2), on a indiqué l'arrivée des eaux usées, en (3) leur sortie.

D'autres dispositifs pour la mise en oeuvre du procédé  
35 selon l'invention peuvent être envisagés.



D'autres avantages et caractéristiques du procédé selon l'invention seront mieux compris à la lecture des exemples suivants. Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre dans un dispositif du type de celui représenté sur les figures 1 et 2.

05 Les alvéoles sont de forme hexagonales (diamètre cylindre équivalent :  $\varnothing = 550$  mm), la première et la dernière ne contiennent pas de cailloux, les six autres sont remplies sur une hauteur de 110 cm de cailloux de dolomie, d'une granulométrie 2/6.

10 Un tel dispositif permet le recyclage des eaux usées une dizaine de fois. Dans certaines conditions, lesdites eaux, déjà recyclées plusieurs fois, peuvent, après le traitement selon l'invention, être rejetées directement. La charge de cailloux doit être changée environ après le passage d'un million de litres d'eaux usées.

#### 15 EXEMPLE 1

5 m<sup>3</sup> d'une eau contenant principalement 0,0115 moles d'H<sup>+</sup>/l, 38 ppm de Fe<sup>3+</sup> et 36 ppm de F<sup>-</sup> sont passés dans ledit dispositif, à un débit de 1 m<sup>3</sup>/h. Le pH de cette eau est de 2,5. Elle a servi au rinçage de pièces métalliques traitées par HNO<sub>3</sub>-HF.

20 On a mesuré en surface le pH de ladite eau.

alvéole n°	2-3	4-5	6-7	8
pH	4,1	5,3	5,95	6,3

25 A la sortie du dispositif selon l'invention, l'eau peut être recyclée (pH = 6,3 ; Fe<sup>3+</sup> < 5 ppm ; F<sup>-</sup> ≈ 20 ppm).

#### EXEMPLE 2

30 5 m<sup>3</sup> d'une eau contenant principalement 0,012 moles d'H<sup>+</sup>/l ; 0,075 g/l d'ions Fe<sup>2+</sup> ; 0,035 g/l d'ions Fe<sup>3+</sup> et 104,5 ppm de fluorure sont passés dans le dispositif selon l'invention, à un débit de 1 m<sup>3</sup>/h. Le pH de cette eau est de 2,5. Elle a servi au rinçage de pièces métalliques traitées par HCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF.

Avant son introduction dans la première alvéole, on ajoute à ladite eau 0,5 l d'eau oxygénée 110 volumes.

On a mesuré en surface le pH de ladite eau.

05

alvéole n°	2-3	4-5	6-7	8
pH	4,4	5,9	6,1	6,4

10

A la sortie du dispositif selon l'invention, l'eau peut être recyclée ( $\text{pH} = 6,4$  ;  $\text{Fe}^{3+} < 5 \text{ ppm}$  ;  $\text{F}^- \simeq 14 \text{ ppm}$ ).

15

Le procédé selon l'invention, d'une mise en oeuvre aisée, permet une grande économie d'eau et évite les problèmes liés au rejet des eaux acides dans les procédés de traitement de surface, notamment de pièces métalliques, plastiques ou en verre.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de surface de pièces, notamment  
métalliques comportant au moins un traitement acide suivi d'un  
05 rinçage dans une cuve d'eau de rinçage desdites pièces, caractérisé  
en ce que les eaux de rinçage usées sont traitées sur le site dans  
un appareil de neutralisation -par passage au travers d'un lit de  
carbonates- et recyclées dans ladite cuve d'eau de rinçage.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que,  
10 avant ou après leur traitement, les eaux de rinçage sont stockées.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2,  
caractérisé en ce que l'appareil de neutralisation est directement  
branché sur au moins une cuve d'eau de rinçage.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,  
15 caractérisé en ce que le lit de carbonates consiste en un  
empilement de cailloux de calcaire.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,  
caractérisé en ce que le lit de carbonates consiste en un  
empilement de cailloux de dolomie.
- 20 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que  
les cailloux de dolomie ont une granulométrie de 2 à 6 mm.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisé en ce que l'on ajoute de l'eau oxygénée  
avant ou pendant le traitement des eaux dans l'appareil de  
25 neutralisation.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisé en ce que les eaux de rinçage usées sont  
soumises à décantation avant leur traitement dans l'appareil de  
neutralisation.
- 30 9. Appareil de neutralisation pour la mise en oeuvre du  
procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,  
caractérisé en ce qu'il consiste en des alvéoles communiquant entre  
elles par le haut ou par le bas, de forme hexagonale, disposées  
en nid d'abeille, remplies de carbonates et en ce que la  
35 circulation des eaux usées se fait par gravité.

1/1

Fig. 1

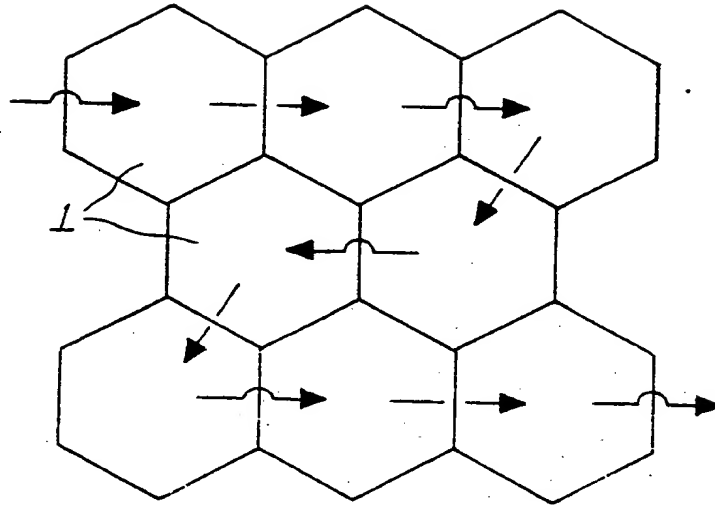


Fig. 2

